

54. Sensor diaphragm of an optical sensor

57. The sensor diaphragm of an optical sensor for detecting O_2 , H_2O_2 , SO_2 or halogenated hydrocarbons in a sample has an indicator substance, homogeneously immobilised in the polymer matrix of the sensor diaphragm, that is in at least indirect contact with the sample and in the event of a modification of the parameter to be measured changes at least one of its optical properties. The indicator substance contains an inorganic salt of a transitional metal complex with α -diimine ligands. The indicator substance is homogeneously distributed in the polymer matrix, which essentially consists of at least one substance from the group of cellulose derivatives, polystyrenes, polytetrahydrofuranes or derivatives thereof.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer : **0 585 212 A2**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer : 93890142.8

⑸ Int. Cl.⁵ : **G01N 21/17, G01N 21/62,
G01N 21/64**

⑹ Anmeldetag : 21.07.93

⑳ Priorität : 24.07.92 AT 1522/92

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
02.03.94 Patentblatt 94/09

⑧ Benannte Vertragsstaaten :
AT DE FR GB

⑦ Anmelder : AVL Medical Instruments AG
Stettenerstrasse 28
CH-8207 Schaffhausen (CH)

⑦ Erfinder : Klimant, Ingo
Eggersdorf 32/8
A-8063 Graz (AT)

Erfinder : Karpf, Hellfried, Dr.
Schwarzbauerweg 25
A-8043 Graz (AT)
Erfinder : Wolfbeis, Otto S., Prof. Dr.
Im Hoffeld 32
A-8046 Graz (AT)

⑦ Vertreter : Krause, Walter, Dr. Dipl.-Ing. et al
Dipl.-Ing. Dr. Walter Krause, Dipl.-Ing. Peter
Klimant, Singerstrasse 8, Postfach 200
A-1014 Wien (AT)

⑤4 Sensormembran eines optischen Sensors.

⑤7 Die Sensormembran eines optischen Sensors zur Bestimmung von O₂, H₂O₂, SO₂ oder halogenierter Kohlenwasserstoffe in einer Probe weist eine homogen in der Polymermatrix der Sensormembran immobilisierte Indikatorsubstanz auf, welche mit der Probe in zumindest indirektem Kontakt steht und bei einer Änderung des zu messenden Parameters zumindest eine ihrer optischen Eigenschaften ändert. Die Indikatorsubstanz enthält ein anorganisches Salz eines Übergangsmetallkomplexes mit α -Diaminliganden. Die Indikatorsubstanz liegt homogen verteilt in der Polymermatrix vor, welche im wesentlichen aus zumindest einer Substanz aus der Gruppe der Cellulosederivate, der Polystyrole, der Polytetrahydrofurane oder deren Derivate besteht.

EP 0 585 212 A2

Die Erfindung betrifft eine Sensormembran eines optischen Sensors zur Bestimmung von O_2 , H_2O_2 , SO_2 oder halogenierter Kohlenwasserstoffe in einer Probe, mit einer homogen in der Polymermatrix der Sensormembran immobilisierten Indikatorsubstanz, welche mit der Probe in zumindest indirektem Kontakt steht und bei einer Änderung des zu messenden Parameters zumindest eine ihrer optischen Eigenschaften ändert, wobei die Indikatorsubstanz ein anorganisches Salz eines Übergangsmetallkomplexes mit α -Diiminliganden enthält.

Es sind bereits eine Vielzahl von Indikatorsubstanzen und Sensormembranen bekannt, welche auf die eingangs erwähnten Substrate mit einer Änderung einer optischen Eigenschaft der Indikatorsubstanz reagieren. Die Änderung dieser Eigenschaft, beispielsweise Fluoreszenzintensität, Fluoreszenzabklingzeit, Absorption u.s.w., kann mit bekannten optischen Verfahren und Meßeinrichtungen erfaßt und der zu messenden Größe der Substratkonzentration zugeordnet werden.

Beispielsweise ist es aus "A New Material for Optical Oxygen Measurement, with the Indicator Embedded in an Aqueous Phase" (Mikrochimica Acta 1986 III, 359-366) bekannt, Indikatorfarbstoffe an Trägermaterialien zu adsorbieren und diese beladenen Trägermaterialien in Polymere einzubetten. Als Indikatorfarbstoff wird ein Rutheniumkomplex nämlich Rutheniumtris(dipyridyl)-dichlorid ($Ru(bpy)_3Cl_2$) verwendet. Als Trägermaterial findet Kieselgel Verwendung, welches in Silicon, z.B. RTV-118 (Wacker-Chemie, Burghausen, DE) eingebettet wird. Die entstehenden Sensormembranen zeichnen sich durch hohe Sauerstoffempfindlichkeit aus, haben jedoch nur eine durchschnittliche bis geringe Signalintensität und eine in wäßriger Phase instabile Sensorkennlinie. Nachteiligerweise zeigt sich auch eine ausgeprägte Nichtlinearität der technisch aufwendig herzustellenden Sensormembran.

Weiters ist es in diesem Zusammenhang aus der US-PS 5 030 420 bekannt geworden, Farbstoffe, wie beispielsweise Komplexe der Platinmetalle mit α -Diimin- und Porphyrinliganden in Polymeren wie z.B. PVC, Plexiglas, Silicon- und Naturgummi, Polykarbonat, Teflon u.s.w. zu verwenden. Als Liganden werden unter anderem 2,2'-bipyridin (bpy), 1,10-phenantrolin (phen) und 4,7-diphenyl-1,20-phenantrolin (diph) genannt. Der Farbstoff kann durch Diffusion in das Polymer eingebracht oder mit dem Prepolymer vermischt werden. Schließlich kann auch eine ionische oder kovalente Bindung an das Polymer erfolgen. Dadurch können jedoch wesentliche Farbstoffeigenschaften negativ beeinflusst werden. So ist insbesondere die in dieser US-PS speziell hervorgehobene Immobilisierung von $Ru(diph)$ -perchlorat in Silicon GE RTV SILASTIC 118 (General Electric USA) kein Beweis für eine Lösung des Farbstoffes direkt in der Siliconmatrix, da das hier verwendete Silicon Füll-

stoffe aufweist und der Farbstoff daran adsorbiert ist und nicht in der Matrix gelöst vorliegt.

Weiters ist aus der EP-A 0 190 830 die homogene Immobilisierung von Übergangsmetallkomplexen in Polymeren mit hoher Sauerstoffpermeabilität bekannt geworden, welche zu den eingangs beschriebenen Sensormembranen führt. Im zuletzt genannten Beispiel erfolgt eine homogene Immobilisierung von beispielsweise Rutheniumkomplexen in PVC mit geringen Weichmacherkonzentrationen. Dieses Material wird dann anstelle des Mantels eines optischen Lichtleiters angebracht und über den Lichtleiter optisch angeregt. Als Farbstoffe werden Ruthenium-, Osmium- und Iridiumkomplexe genannt, wobei die Komplexe mit einem Gegenion elektrisch abgesättigt sind. Als Polymere finden PVC, Polyvinylbutyral sowie Polyvinylacetat Verwendung. Als Weichmacher werden Phthalsäure-, Benzoesäure-, Sebacinsäure- und Adipinsäurederivate sowie Paraffine verwendet. Als Lösungsmittel werden beispielsweise Aceton und Ethanol genannt. Eine typische Sensormembran aus der EP 0 190 830 besteht somit aus PVC, $Ru(diph)_3$ -perchlorat als Farbstoff, Diisobutylphthalat als Weichmacher und Methylenchlorid als Lösungsmittel.

Bekannte Sensormembranen weisen somit anorganische Salze von Übergangsmetallkomplexen auf, die an Trägermaterialien gebunden werden, welche entweder im Polymer als Füllstoff enthalten sind oder dem Polymer extra zugesetzt werden bzw. in den Weichmacheranteilen von Kunststoffen gelöst werden. Bei den Polymeren handelt es sich in den beschriebenen Fällen im wesentlichen um Silicone, welche bei Zimmertemperatur kondensationsvernetzend sind (Silicon RTV-118 von Wacker-Chemie, Burghausen DE oder GE RTV SILASTIC 118 von General Electric USA), bzw. um ein typisches PVC-Material.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Sensormembran vorzuschlagen, welche die durch die Probe nicht auswaschbare Indikatorsubstanz möglichst homogen verteilt enthält, sowie eine hohe Empfindlichkeit für die eingangs angeführten Analyte aufweist, wobei eine gut reproduzierbare Herstellung derartiger Sensormembranen gewährleistet sein soll.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Polymermatrix im wesentlichen aus zumindest einer Substanz aus der Gruppe der Cellulosederivate, der Polystyrole, der Polytetrahydrofurane oder deren Derivate besteht, in welcher die Indikatorsubstanz homogen verteilt vorliegt.

Überraschenderweise konnte festgestellt werden, daß die erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe in den genannten Polymeren sehr gut löslich sind, wobei weder Trägersubstanzen noch Weichmacher eingesetzt werden müssen. Weiters sind die Indikatorsubstanzen durch die Probe nicht auswaschbar, wobei vorteilhafterweise sehr hohe In-

dikatorkonzentrationen und dadurch sehr hohe Signalintensitäten zu realisieren sind. Dank der hohen Signalintensität lassen sich extrem dünne und damit extrem schnell ansprechende Sensoren herstellen. Die Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff kann durchaus mit Sensormembranen verglichen werden, welche aus dem eingangs erwähnten Artikel aus Mikrochimica Acta bekannt sind.

In einer Ausführungsvariante der Erfindung ist vorgesehen, daß die Polymermatrix ein Gemisch aus Ethylcellulose und Cellulosetriacetat enthält. bzw. daß die Polymermatrix ein Gemisch aus Polystyrol und Polytetrahydrofuran enthält.

Schließlich ist erfindungsgemäß vorgesehen, daß das anorganische Salz des Übergangsmetallkomplexes als Zentralatom Ru, Os, Ir, Rh, Pd, Pt oder Re; als Liganden 2,2'-bipyridin (bpy), 1,10-phenanthrolin (phen) oder 4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin (diph) und als Gegenion ClO₄, Cl oder SO₄ enthält.

Als konkrete Ausführungsbeispiele werden im folgenden Herstellungsverfahren einiger erfindungsgemäßer Sensormembranen beschrieben.

AUSFÜHRUNGSBEISPIEL 1:

Man löst 5 g Ethylcellulose in 100 ml Chloroform, wiegt eine Menge von 5×10^{-5} mol/l des Indikatorfarbstoffes Ru(diph)₃(ClO₄)₂ ein und löst diesen durch Rühren auf. Die Lösung wird durch bekannte Methoden, beispielsweise, durch Spincoaten oder durch Rakeln (Auftragen mit einer Abziehklinge) als dünne Schicht auf einer Mylar-Trägerfolie aufgezogen. Das Lösungsmittel wird abgedampft.

AUSFÜHRUNGSBEISPIEL 2:

Es werden 5 g Cellulosetriacetat in 100 ml Chloroform aufgelöst und 5×10^{-4} mol/l des Indikatorfarbstoffes Ru(diph)₃(ClO₄)₂ eingewogen und die Mischung durch Rühren gelöst. Diese Lösung wird durch bekannte Methoden, beispielsweise durch Spincoaten oder Rakeln als homogene Schicht auf Mylar aufgezogen und das Lösungsmittel abgedampft.

AUSFÜHRUNGSBEISPIEL 3:

Es wird eine Mischung aus gleichen Anteilen Polystyrol und Polytetrahydrofuran in Tetrahydrofuran gelöst, eine Menge von 3×10^{-5} mol/l der Indikatorsubstanz Ru(diph)₃(ClO₄)₂ eingewogen und durch Rühren gelöst. Die Lösung wird durch bekannte Methoden, beispielsweise Spincoaten oder Rakeln in einer Schichtstärke von 3 µm auf Mylar aufgezogen und das Lösungsmittel abgedampft.

Patentansprüche

1. Sensormembran eines optischen Sensors zur Bestimmung von O₂, H₂O₂, SO₂ oder halogenierter Kohlenwasserstoffe in einer Probe, mit einer homogen in der Polymermatrix der Sensormembran immobilisierten Indikatorsubstanz, welche mit der Probe in zumindest indirektem Kontakt steht und bei einer Änderung des zu messenden Parameters zumindest eine ihrer optischen Eigenschaften ändert, wobei die Indikatorsubstanz ein anorganisches Salz eines Übergangsmetallkomplexes mit α-Diiminliganden enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Polymermatrix im wesentlichen aus zumindest einer Substanz aus der Gruppe der Cellulosederivate, der Polystyrole, der Polytetrahydrofurane oder deren Derivate besteht, in welcher die Indikatorsubstanz homogen verteilt vorliegt.
2. Sensormembran nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, daß die Polymermatrix Ethylcellulose oder Cellulosetriacetat enthält.
3. Sensormembran nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Polymermatrix ein Gemisch aus Ethylcellulose und Cellulosetriacetat enthält.
4. Sensormembran nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Polymermatrix ein Gemisch aus Polystyrol und Polytetrahydrofuran enthält.
5. Sensormembran nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das anorganische Salz des Übergangsmetallkomplexes als Zentralatom Ru, Os, Ir, Rh, Pd, Pt oder Re; als Liganden 2,2'-bipyridin (bpy), 1,10-phenanthrolin (phen) oder 4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin (diph) und als Gegenion ClO₄, Cl oder SO₄ enthält.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer : **0 585 212 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer : **93890142.8**

(51) Int. Cl.⁵ : **G01N 21/64, G01N 21/62,
G01N 21/17, G01N 21/77**

(22) Anmeldetag : **21.07.93**

(30) Priorität : **24.07.92 AT 1522/92**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
02.03.94 Patentblatt 94/09

(84) Benannte Vertragsstaaten :
AT DE FR GB

(88) Veröffentlichungstag des später
veröffentlichten Recherchenberichts : **30.11.94
Patentblatt 94/48**

(71) Anmelder : **AVL Medical Instruments AG
Stettenerstrasse 28
CH-8207 Schaffhausen (CH)**

(72) Erfinder : **Klimant, Ingo
Eggersdorf 32/8
A-8063 Graz (AT)
Erfinder : Karpf, Hellfried, Dr.
Schwarzbauerweg 25
A-8043 Graz (AT)
Erfinder : Wolfbeis, Otto S., Prof. Dr.
Im Hoffeld 32
A-8046 Graz (AT)**

(74) Vertreter : **Krause, Walter, Dr. Dipl.-Ing. et al
Dipl.-Ing. Dr. Walter Krause,
Dipl.-Ing. Peter Kliment,
Singerstrasse 8,
Postfach 200
A-1014 Wien (AT)**

(54) **Sensormembran eines optischen Sensors.**

(57) Die Sensormembran eines optischen Sensors zur Bestimmung von O₂, H₂O₂, SO₂ oder halogenierter Kohlenwasserstoffe in einer Probe weist eine homogen in der Polymermatrix der Sensormembran immobilisierte Indikatorsubstanz auf, welche mit der Probe in zumindest indirektem Kontakt steht und bei einer Änderung des zu messenden Parameters zumindest eine ihrer optischen Eigenschaften ändert. Die Indikatorsubstanz enthält ein anorganisches Salz eines Übergangsmetallkomplexes mit α -Diiminliganden. Die Indikatorsubstanz liegt homogen verteilt in der Polymermatrix vor, welche im wesentlichen aus zumindest einer Substanz aus der Gruppe der Cellulosederivate, der Polystyrole, der Polytetrahydrofurane oder deren Derivate besteht.

EP 0 585 212 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 93890142.8
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
A	AT - B - 387 466 (LIST) * Ansprüche 1,5 *	1	G 01 N 21/64 G 01 N 21/62 G 01 N 21/17 G 01 N 21/77
A	AT - B - 384 891 (AVL) * Ansprüche 1,3 *	1,4	
A	AT - B - 379 688 (LIST) * Ansprüche 1-3 *	1-4	
D,A	US - A - 5 030 420 (J.R. BACON) * Zusammenfassung; Ansprüche *	1,4	
D,A	EP - A - 0 190 830 (GOULD INC.) * Zusammenfassung; Ansprüche *	1,5	
D,A	MIKROCHIMICA ACTA, 1986 III, Springer Verlag, Wien, New York O.S. WOLFBEIS et al. "A New Sensing Material for Optical Oxygen Measurement with the Indicator Embedded in Aqueous Phase" pages 359-366	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) G 01 N 21/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 12-09-1994	Prüfer ERBER
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			